

506,974

PCT/PTO 08 SEP 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/076379 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 43/21,
49/755

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01987

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Februar 2003 (27.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 10 623.1 11. März 2002 (11.03.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SYMRISE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Mühlen-
feldstr. 1, 37603 Holzminden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOCH, Oskar
[DE/DE]; Lissabonstr. 36, 37079 Göttingen (DE).(74) Anwalt: STILKENBÖHMER, Uwe; Eisenführ, Speiser
& Partner, Martinstrasse 24, 28195 Bremen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

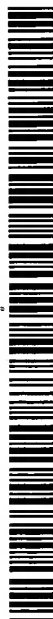
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ALKOXY-SUBSTITUTED INDANES AND THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: ALKOXY-SUBSTITUIERTE INDANE UND DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to alkoxy-substituted indanes, the production and use thereof, and the production and use of
the corresponding alkoxy-substituted indanones.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Alkoxy-substituierte Indane, ihre Herstellung und Verwendung sowie
die Herstellung und Verwendung der entsprechenden Alkoxy-substituierten Indanone.

WO 03/076379 A1

Alkoxy-substituierte Indane und deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Alkoxy-substituierte Indane, ihre Herstellung und
5 Verwendung sowie die Herstellung und Verwendung der entsprechenden Alkoxy-
substituierten Indanone.

1-Indanone sind wichtige Zwischenprodukte zur Herstellung von pharmazeutischen
Produkten (EP-A 421 759 und EP-A 404 536) sowie von UV-Filtern (EP-A 823 418,
10 DE-A 10055940.9-44).

Die Herstellung von 1-Indanonen kann durch Oxidation von entsprechend substitu-
ierten Indanen mit Oxidationsmitteln wie z.B. Sauerstoff oder Luft in Anwesenheit
von Metallkatalysatoren wie z.B. Co-Salzen erfolgen (J. prakt. Chem. 334, 373
15 (1992)).

Diese Oxidation wird z.B. in EP-A 162 465 anhand von Tri- und Tetramethyl-indanen
mit Hilfe von Chrom- und Kobaltacetoacetat beschrieben.

20 Desweiteren sind derartige Oxidationen auch mit Imiden wie z.B. N-Hydroxy-phtha-
limid möglich (J. Org. Chem. 60, 3934 (1995)).

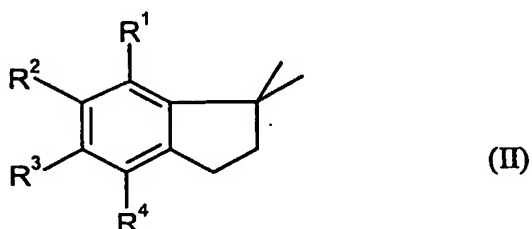
In der Literatur sind für die Herstellung der Indane die Umsetzung von alkyl-substi-
tuierten Aromaten wie z.B. Toluol oder Xylol (J. Org. Chem. 54, 1418 (1989)) mit
25 Isopren beschrieben. Phenole oder Kresole können analog, wie dies in DE-A 2 603
835 beschrieben wird, umgesetzt werden, wobei die Ausbeuten allerdings niedrig
sind.

Alkoxy-substituierte Indane sind in EP-A 286 523 und EP-A 807 850 in einer breiten
30 allgemeinen Formel umfasst, es werden dort jedoch weder explizit Alkoxy-substitu-
ierte Indane noch deren Herstellung beschrieben.

Es bestand somit die Aufgabe, ein geeignetes Herstellungsverfahren für Alkoxy-substituierte Indane und Alkoxy-substituierte 1-Indanone zu finden.

- 5 Überraschenderweise wurde gefunden, dass Alkoxy-substituierte Aromaten bei der Umsetzung mit Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) deutlich bessere Ausbeuten liefern als dies bei Phenolen oder Kresolen der Fall ist.

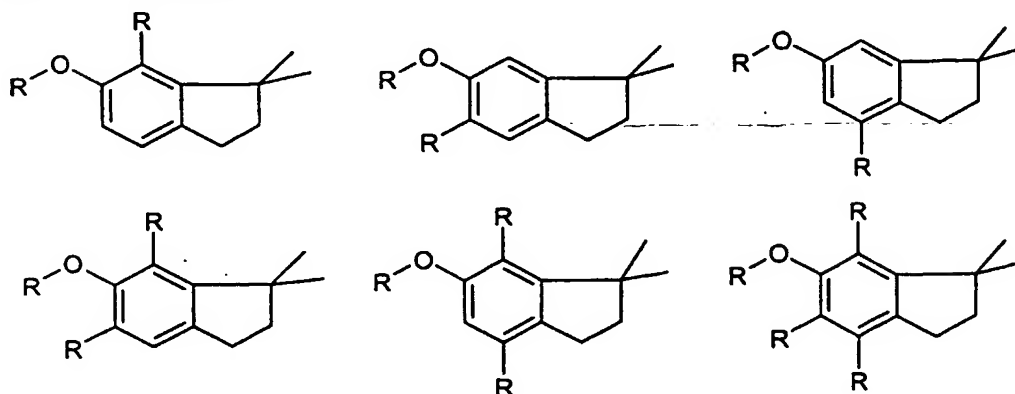
10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Alkoxy-substituierte Indane der Formel (II)



wobei

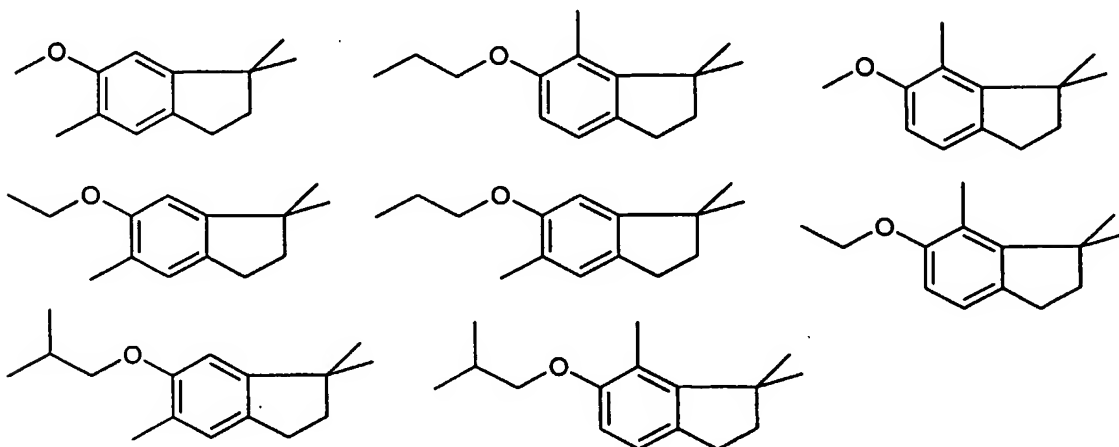
- 15 R^1, R^2, R^3 und R^4 -unabhängig voneinander- Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens einer dieser Reste C_1 - C_8 -Alkoxy ist.

Bevorzugte erfindungsgemäße Alkoxy-substituierte Indane sind:

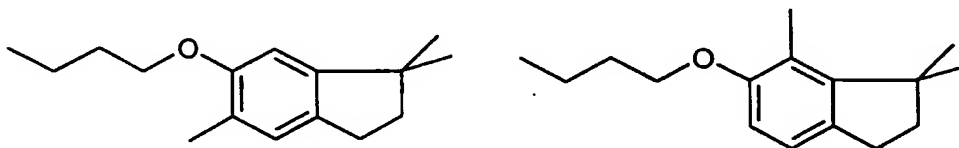


wobei die Substituenten R -unabhängig voneinander- Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder i-Pentyl bedeuten können.

Besonders bevorzugte Verbindungen sind:

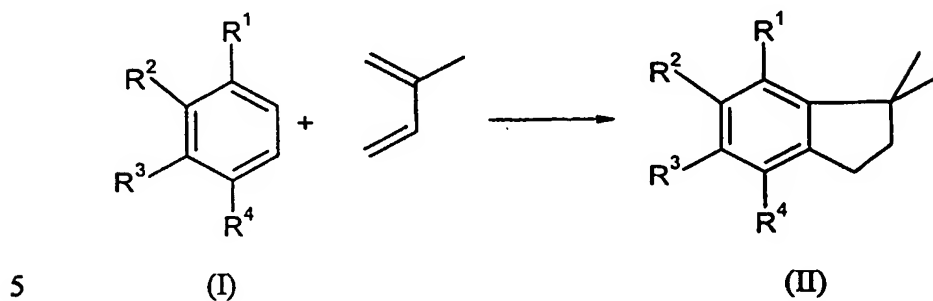


Ganz besonders bevorzugte Verbindungen sind:



- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von Verbindungen der Formel (II) aus Alkoxy-substituierten Aromaten der Formel (I) und Isopren in Gegenwart eines sauren Katalysators sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel (II) zur Herstellung der entsprechenden Alkoxy-substituierten 1-Indanone (III).

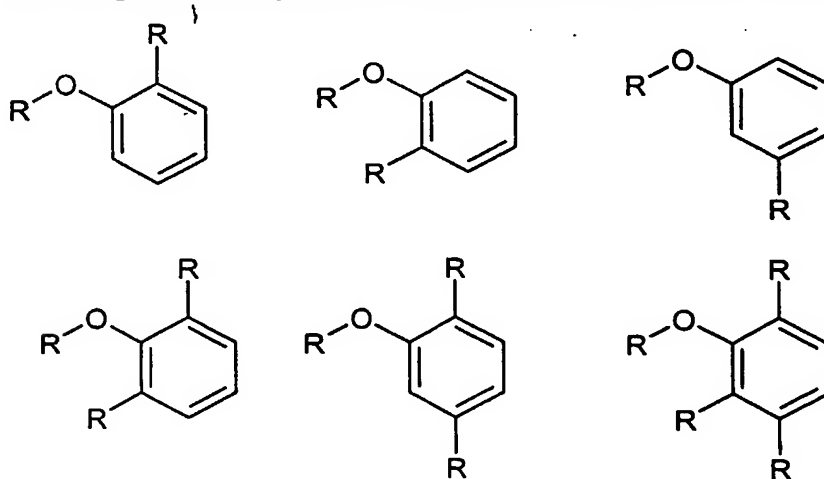
Folgendes Reaktionsschema kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (II) verdeutlichen:



wobei

10 R^1, R^2, R^3 und R^4 -unabhängig voneinander- Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens einer dieser Reste C_1 - C_8 -Alkoxy ist.

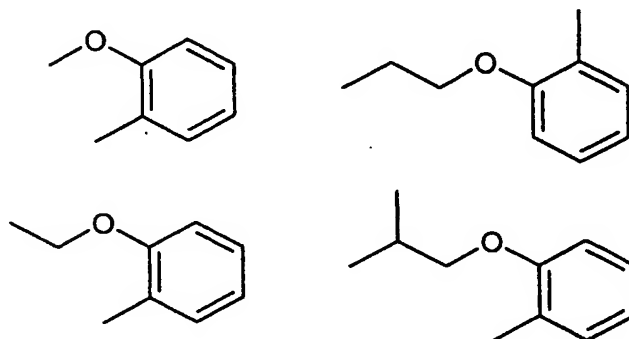
Bevorzugte erfindungsgemäß eingesetzte Alkoxy-substituierten Aromaten sind:



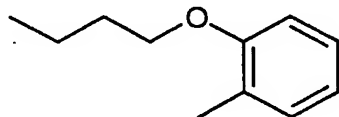
15

wobei die Substituenten R -unabhängig voneinander- Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder i-Pentyl bedeuten können.

Besonders bevorzugte Alkoxy-substituierten Aromaten sind:



Ganz besonders bevorzugt ist:



5

Die Umsetzung der Alkoxy-substituierten Aromaten (I) mit Isopren erfolgt in Gegenwart saurer Katalysatoren. Es können generell übliche Friedel-Crafts-Katalysatoren eingesetzt werden. Als saure Katalysatoren können z.B. anorganische Säuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure oder organische Säuren wie Methansulfonsäure eingesetzt werden. Weitere geeignete Katalysatoren sind Lewis-Säuren wie beispielsweise AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 , TiCl_4 und BF_3 -Addukte. Bevorzugter Katalysator ist Schwefelsäure, besonders bevorzugt ist 70 - 95 gew.%ige Schwefelsäure.

Das molare Verhältnis zwischen den Alkoxy-substituierten Aromaten (I) und Isopren liegt bevorzugt zwischen 7:1 und 1:2, besonders bevorzugt zwischen 3:1 und 1:1.

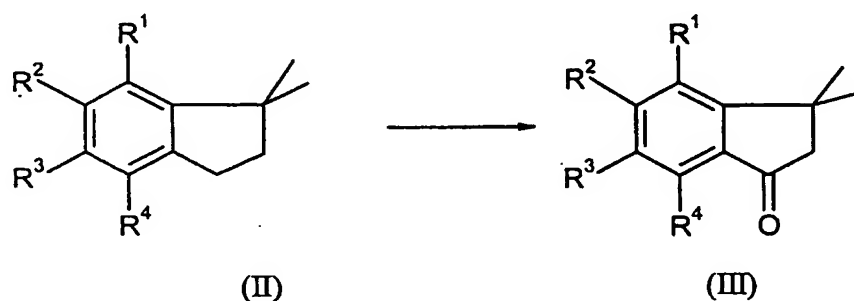
Das gewichtsbezogene Verhältnis zwischen den Alkoxy-substituierten Aromaten (I) und Schwefelsäure liegt bevorzugt zwischen 5:1 und 1:1, besonders bevorzugt zwischen 3:1 und 2:1.

Die Reaktionstemperatur liegt vorteilhafterweise zwischen 0 und 100°C, bevorzugt zwischen 20 und 80°C und insbesondere bevorzugt zwischen 30 und 50°C. Die

Reaktionszeit liegt vorteilhafterweise zwischen 10 und 300 min, bevorzugt zwischen 30 und 120 min und insbesondere bevorzugt zwischen 40 und 90 min.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von Alkoxy-substituierten 1-Indanonen durch Oxidation von Verbindungen der Formel (II) und die Verwendung neuer Alkoxy-substituierter 1-Indanone zur Herstellung von pharmazeutischen oder agrochemischen Wirkstoffen sowie zur Herstellung von UV-Filtern.

Folgendes Schema kann das Verfahren zur Herstellung der Alkoxy-substituierten 1-Indanone der Formel (III) verdeutlichen:



wobei

R^1 bis R^4 die oben genannte Bedeutung haben.

Generell kann diese Oxidation in Benzylstellung nach literaturbekannten Verfahren erfolgen.

Bevorzugt wird die Oxidation mit Sauerstoff durchgeführt, wobei der Sauerstoff auch mit anderen Gasen verdünnt sein kann. Vorteilhaft ist die Verdünnung mit Inertgasen, besonders vorteilhaft ist die Oxidation mit Luft.

Die Umsetzung kann unter erhöhtem Druck erfolgen. Typischerweise erfolgt die Reaktion bei Drücken im Bereich von 1 bis 50 bar abs.

- 5 Diese Oxidation kann insbesondere in Gegenwart von Verbindungen der Metalle Mangan, Eisen, Kobalt, Chrom, Nickel oder Kupfer durchgeführt werden. Bevorzugt sind Halogenide, Nitrate, Sulfate, Oxide, Acetate oder Wolframate der genannten Metalle. Weiterhin können die genannten Metalle als Komplexe mit Chelatbildnern wie z.B. Acetylacetonate, Phthalocyaninen, Porphyrinen, Azaporphyrinen eingesetzt werden. Die Metallverbindungen können als solche oder auch auf Trägern verwendet werden. Weiterhin können die genannten Katalysatoren einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden.
- 10 Bevorzugte Metalle sind Nickel, Kobalt und Kupfer. Bevorzugte Metallverbindungen sind die Halogenide, Sulfate, Acetate und Acetylacetonate. Besonders bevorzugte Metallverbindungen sind Co-(II)-acetat, Co-(II)-acetylacetonat, Co-(III)-acetylacetonat, Ni-(II)-acetat und Ni-(II)-acetylacetonat.
- 15 Die Einsatzmenge der Metallverbindung kann in weiten Bereichen variiert werden und beträgt üblicherweise zwischen 0,00001 und 15 mol%, bevorzugt 0,25 bis 10 mol%.
- 20 Diese Oxidation kann ebenfalls in Gegenwart von N-Hydroxy-imiden durchgeführt werden. Bevorzugte N-Hydroxy-imide sind N-Hydroxy-succinimid, N-Hydroxy-maleinimid und N-Hydroxy-phthalimid, besonders bevorzugt ist N-Hydroxy-phthalimid. Die Einsatzmenge der N-Hydroxy-imide kann in weiten Bereichen variiert werden und beträgt üblicherweise zwischen 0,001 und 15 mol%, bevorzugt 1 bis 10 mol%.
- 25 Ebenfalls vorteilhaft ist die Durchführung der Oxidation in Gegenwart einer Verbindung der oben genannten Metalle und einem N-Hydroxy-imid, bevorzugt einer Ni-(II)-, Co-(II)- oder Co(III)-Verbindung und N-Hydroxy-phthalimid, wobei Co-(II)-acetat, Co-(II)-acetylacetonat, Co-(III)-acetylacetonat, Ni-(II)-acetat und Ni-(II)-acetylacetonat bevorzugt sind.
- 30

Die Reaktionstemperaturen liegen typischerweise bei 0 bis 200°C, bevorzugt bei 20 bis 120°C, besonders bevorzugt bei 30 bis 90°C.

5 Je nach Konsistenz von Edukten oder Produkten kann ein organisches Verdünnungsmittel verwendet werden. Als Verdünnungsmittel können beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Ether, Alkohole, Alkyl- oder Arylnitrile sowie organische Säuren verwendet werden. Besonders geeignet sind niedrigere Alkohole wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder i-Propanol, niedrigere organische Säuren wie beispielsweise
10 Essigsäure sowie Alkyl- oder Arylnitrile wie beispielsweise Acetonitril oder Benzonitril.

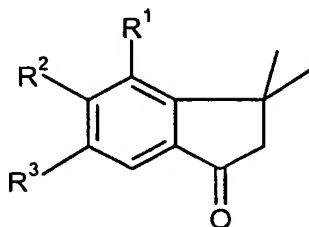
Weiterhin kann die Oxidation unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse durchgeführt werden, indem man zu den nicht mit Wasser mischbaren Alkoxy-

15 substituierten Indanen die oben genannten Metallsalze als wässrige Lösung unter Zugabe eines Phasentransfer-Katalysators zusetzt. Dabei können die Alkoxy-

substituierten Indane allein oder in einem Lösungsmittel zum Einsatz kommen.

Vorteilhaft lässt sich die Reaktion z.B. in Benzonitril als organische Phase sowie
20 einer Lösung von Co-(II)-chlorid, Cu-(II)-nitrat und Tetrabutylammoniumbromid als
wässrige Phase durchführen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Alkoxy-substituierte 1-Indanone der Formel (IV) sowie deren Herstellung nach dem oben beschriebenen Verfahren.

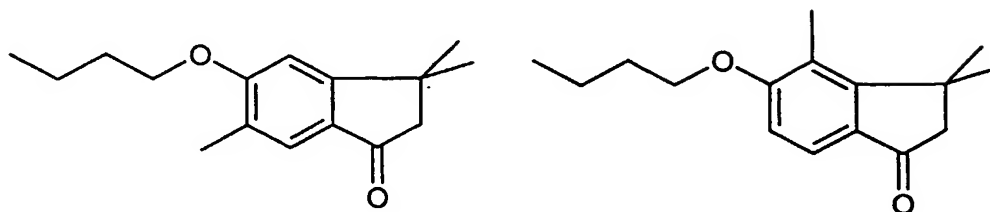


(IV)

wobei

R^1 , R^2 und R^3 die oben genannte Bedeutung haben.

5 Bevorzugte Alkoxy-substituierte 1-Indanone sind:

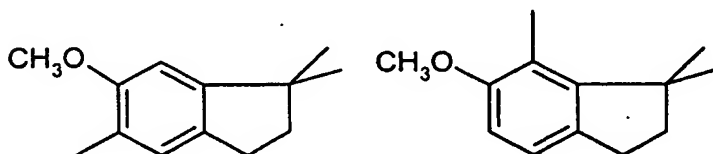


Folgende Beispiele können die Erfindung erläutern:

Beispiele

5 **Beispiel 1:**

3,3,6-Trimethyl-5-methoxy-indan bzw. 3,3,4-Trimethyl-5-methoxy-indan



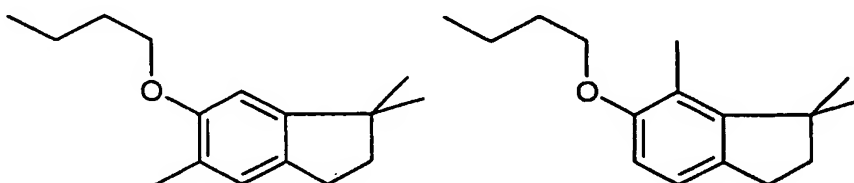
10

15

300 g Schwefelsäure (85 gew.-%ig) werden unter Rühren vorgelegt und innerhalb von 50 min mit einem Gemisch aus 732 g o-Kresyl-methylether und 153 g Isopren versetzt. Dabei hält man die Temperatur durch Kühlen auf max. 30°C. Man rührt 20 min bei dieser Temperatur nach, gibt 400 g Wasser hinzu, trennt die Phasen und wäscht mit Natriumbicarbonat neutral. Nach Abdestillieren des überschüssigen o-Kresyl-methyl-ethers erhält man 300 g des Isomerengemischs (Verhältnis 3:1), was einer Ausbeute von 70 % der Theorie entspricht.

20

Die beiden Isomere werden an einer 1m-Füllkörperkolonne destillativ getrennt und können einzeln zur Oxidation eingesetzt werden.

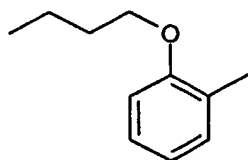
Beispiel 2:**3,3,6-Trimethyl-5-butoxy-indan bzw. 3,3,4-Trimethyl-5-butoxy-indan**

5

Die Umsetzung erfolgt in Analogie zu Beispiel 1, wobei o-Kresyl-butylether eingesetzt wird. Die Ausbeute liegt bei 70 % der Theorie.

Herstellung von 2-Methyl-butoxy-benzol (o-Kresyl-butylether)

10

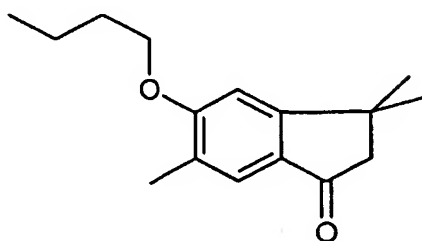


15

540 g (5,0 mol) o-Kresol, 500 g n-Butanol sowie 560 g (5,0 mol) 50 gew.-%ige Kalilauge werden vorgelegt und am Rückfluss erhitzt, wobei das Wasser azeotrop entfernt wird. Anschließend dosiert man bei Rückfluss innerhalb von 2h 463 g (5,0 mol) n-Butylchlorid zu, wobei weiter Wasser ausgekrist wird. Man rührt nach Dosierung noch weitere 2h, kühlt auf 80°C ab, hydrolysiert mit 800 g Wasser und stellt mit 50 gew.-%iger Schwefelsäure auf pH 4 ein. Die Phasen werden bei 70°C getrennt. Nach Destillation erhält man 794 g Produkt mit einer Reinheit von 94 %.

20

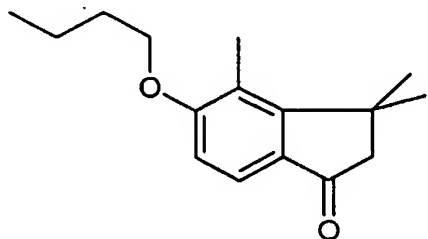
Ausbeute: 90 % der Theorie.

Beispiel 3:**3,3,6-Trimethyl-5-butoxy-indan-1-on**

5

100 g 3,3,6-Trimethyl-5-butoxy-indan werden in 400g Essigsäure gelöst und mit 1 g Co-II-acetat versetzt. Man erhitzt unter Rühren auf 40°C und leitet durch diese Lösung 10 Stunden Sauerstoff. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 500 g Wasser und 500 g Methyl-tert.-butylether hinzu. Nach Phasentrennung wäscht man die organische Phase nochmals mit 200 g Wasser nach und destilliert an einer 30 cm-Füllkörperkolonne. Man erhält 80 g 3,3,6-Trimethyl-5-butoxy-indan-1-on, was einer Ausbeute von 75 % d.Th. entspricht. Die Verbindung läßt sich aus Heptan umkristallisieren und man erhält einen weißen Feststoff, Schmelzpunkt: 59°C.

15

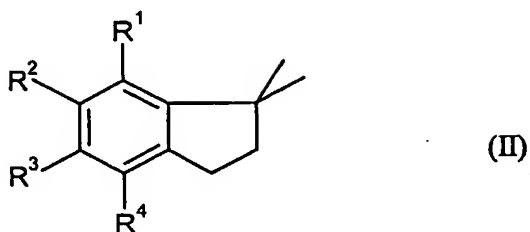
Beispiel 4:**3,3,4-Trimethyl-5-butoxy-indan-1-on**

20

Die Umsetzung erfolgt in Analogie zu Beispiel 3, wobei 3,3,4-Trimethyl-5-butoxy-indan eingesetzt wird. Die Ausbeute liegt bei 70 % der Theorie.

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel (II)



5

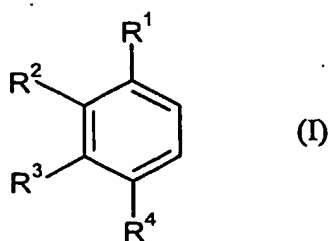
wobei

10

R¹, R², R³ und R⁴ -unabhängig voneinander- Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens einer dieser Reste C₁-C₈-Alkoxy ist.

15

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Alkoxy-substituierte Aromaten der Formel (I)



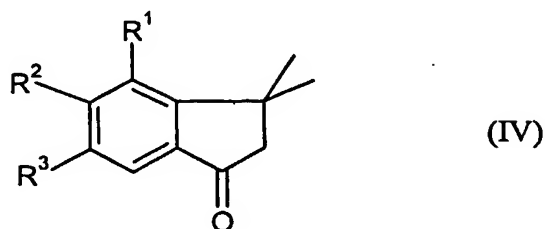
wobei

20

R¹, R², R³ und R⁴ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,

mit Isopren in Gegenwart eines sauren Katalysators umgesetzt werden.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (IV)



5 wobei

R^1 bis R^3 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,

dadurch gekennzeichnet, dass diese aus den Verbindungen der Formel (II)
10 nach Anspruch 1 durch Oxidation hergestellt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation mit Sauerstoff als Oxidationsmittel durchgeführt wird.

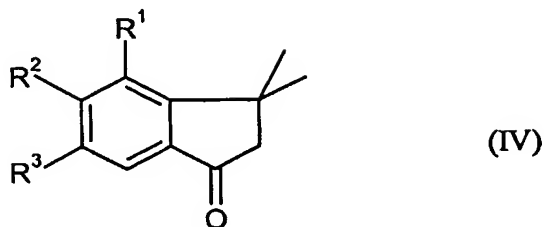
15 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation in Gegenwart einer Verbindung der Metalle Mangan, Eisen, Kobalt, Chrom, Nickel oder Kupfer durchgeführt wird.

20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation in Gegenwart eines N-Hydroxy-imids durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation mit Hilfe der Phasentransfer-Katalyse durchgeführt wird.

25 8. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 3.

9. Verbindungen der Formel (IV)



wobei

5

R^1 bis R^3 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

10. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 9 zur Herstellung von pharmazeutischen oder agrochemischen Wirkstoffen.

10

11. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 9 zur Herstellung von UV-Filtern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E 8/01987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C43/21 C07C49/755

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 5505898 XP002242444 abstract & BULL. SOC. CHIM. BELG., vol. 90, no. 8, 1981, pages 847-848, ----- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2003

Date of mailing of the international search report

06/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goetz, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E 3/01987

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 8762625 XP002242445 abstract & BULL. CHEM. SOC. JP., vol. 73, no. 12, 2000, pages 2779-2782, ---</p>	1
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 2209219 XP002242446 abstract & J. AMER. CHEM. SOC., vol. 88, 1966, pages 5809-5816, ---</p>	1
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 2441487 XP002242447 abstract & J. AMER. CHEM. SOC., vol. 102, no. 17, 1980, pages 5618-5626, ---</p>	1
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 3272305 XP002242457 abstract & HELV. CHIM. ACTA, vol. 42, 1959, pages 2111-2117, ---</p>	1
A	<p>EISENBRAUN ET AL.: "Polyalkyl Aromatic Hydrocarbons. II. Cyclialkylation of Benzoid Hydrocarbons with Isoprene" J. ORG. CHEM., vol. 33, 1968, pages 2000-2008, XP002242443 the whole document ---</p>	2

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E 8/01987

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 02 38537 A (DILK ERICH ; KOCH OSKAR (DE); LANGNER ROLAND (DE); HAARMANN & REIME) 16 May 2002 (2002-05-16) page 5, line 16-20 examples 1,2,6 claims 7-16 ---	9-11
X	EP 1 000 950 A (HOFFMANN LA ROCHE) 17 May 2000 (2000-05-17) page 5, line 15 -page 6, line 50 claim 22 ---	9-11
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 2209496 XP002242448 abstract & BULL. SOC. CHIM. FR., 1947, pages 812-815, ---	9
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 3266549 XP002242451 abstract & J. CHEM. SOC., 1951, pages 83-86, ---	9
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 2372513 XP002242449 abstract & TETRAHEDRON, vol. 30, 1974, pages 2887-2890, ---	9
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 2444004 XP002242450 abstract & YAKUGAKU ZASSHI, vol. 76, 1956, pages 163-166, ---	9
	--- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E 8/01987

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 6204342 XP002242452 abstract & Z. NATURFORSCH. B. ANORG. CHEM. ORG. CHEM., vol. 39, no. 12, 1984, pages 1801-1805, -----</p>	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E 8/01987

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0238537	A	16-05-2002	DE 10055940 A1	29-05-2002
			AU 1826602 A	21-05-2002
			WO 0238537 A1	16-05-2002
			US 2002143203 A1	03-10-2002
EP 1000950	A	17-05-2000	EP 1000950 A2	17-05-2000
			BR 9905353 A	19-09-2000
			CN 1253943 A	24-05-2000
			JP 2000143608 A	26-05-2000
			KR 2000035293 A	26-06-2000
			US 6416746 B1	09-07-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C43/21 C07C49/755

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 5505898 XP002242444 Zusammenfassung & BULL. SOC. CHIM. BELG., Bd. 90, Nr. 8, 1981, Seiten 847-848, --- -/--	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goetz, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 8762625 XP002242445 Zusammenfassung & BULL. CHEM. SOC. JP., Bd. 73, Nr. 12, 2000, Seiten 2779-2782, ---</p>	1
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 2209219 XP002242446 Zusammenfassung & J. AMER. CHEM. SOC., Bd. 88, 1966, Seiten 5809-5816, ---</p>	1
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 2441487 XP002242447 Zusammenfassung & J. AMER. CHEM. SOC., Bd. 102, Nr. 17, 1980, Seiten 5618-5626, ---</p>	1
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 3272305 XP002242457 Zusammenfassung & HELV. CHIM. ACTA, Bd. 42, 1959, Seiten 2111-2117, ---</p>	1
A	<p>EISENBRAUN ET AL.: "Polyalkyl Aromatic Hydrocarbons. II. Cyclialkylation of Benzoid Hydrocarbons with Isoprene" J. ORG. CHEM., Bd. 33, 1968, Seiten 2000-2008, XP002242443 das ganze Dokument ---</p>	2

-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 02 38537 A (DILK ERICH ;KOCH OSKAR (DE); LANGNER ROLAND (DE); HAARMANN & REIME) 16. Mai 2002 (2002-05-16) Seite 5, Zeile 16-20 Beispiele 1,2,6 Ansprüche 7-16 ---	9-11
X	EP 1 000 950 A (HOFFMANN LA ROCHE) 17. Mai 2000 (2000-05-17) Seite 5, Zeile 15 -Seite 6, Zeile 50 Anspruch 22 ---	9-11
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 2209496 XP002242448 Zusammenfassung & BULL. SOC. CHIM. FR., 1947, Seiten 812-815, ---	9
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 3266549 XP002242451 Zusammenfassung & J. CHEM. SOC., 1951, Seiten 83-86, ---	9
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 2372513 XP002242449 Zusammenfassung & TETRAHEDRON, Bd. 30, 1974, Seiten 2887-2890; ---	9
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 2444004 XP002242450 Zusammenfassung & YAKUGAKU ZASSHI, Bd. 76, 1956, Seiten 163-166, ---	9
	--- -/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. 6204342 XP002242452 Zusammenfassung & Z. NATURFORSCH. B. ANORG. CHEM. ORG. CHEM., Bd. 39, Nr. 12, 1984, Seiten 1801-1805, -----</p>	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/E 03/01987

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0238537	A	16-05-2002	DE	10055940 A1	29-05-2002
			AU	1826602 A	21-05-2002
			WO	0238537 A1	16-05-2002
			US	2002143203 A1	03-10-2002
EP 1000950	A	17-05-2000	EP	1000950 A2	17-05-2000
			BR	9905353 A	19-09-2000
			CN	1253943 A	24-05-2000
			JP	2000143608 A	26-05-2000
			KR	2000035293 A	26-06-2000
			US	6416746 B1	09-07-2002